

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年2月12日 (12.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/013871 A1(51) 国際特許分類7:
H01B 12/04(21) 国際出願番号:
PCT/JP2003/009704(22) 国際出願日:
2003年7月30日 (30.07.2003)(25) 国際出願の言語:
日本語(26) 国際公開の言語:
日本語(30) 優先権データ:
特願2002-227040 2002年8月5日 (05.08.2002) JP(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友電
気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUS-
TRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒541-0041 大阪府 大阪市中央
区 北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).

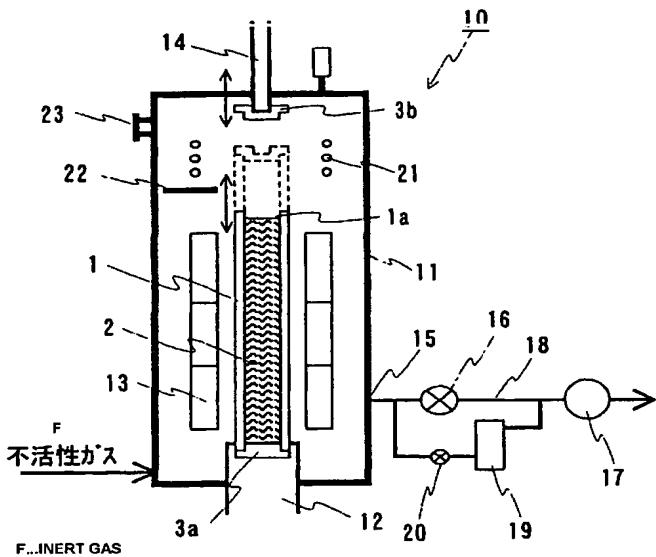
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 綾井直樹
(AYAI,Naoki) [JP/JP]; 〒554-0024 大阪府 大阪市此花
区 島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社 大阪
製作所内 Osaka (JP).(74) 代理人: 中野稔, 外 (NAKANO,Minoru et al.); 〒
554-0024 大阪府 大阪市此花区 島屋一丁目1番3号 住
友電気工業株式会社内 Osaka (JP).(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF PRODUCING SUPERCONDUCTIVE WIRE MATERIAL

(54) 発明の名称: 超電導線材の製造方法



(57) Abstract: A method of producing a superconductive wire material comprises a step of filling in a metal pipe raw material powder formed from an oxide superconductive body or raw material powder formed from a precursor that turns to an oxide superconductive body by heat treatment, a step of heating the metal pipe filled with the raw material powder to a temperature between 400°C or more and 800°C or less, a step of reducing pressure in the heated metal pipe to 100 Pa or less, a step of sealing the opening at an end portion of the metal pipe with the pressure reduced, and a step of drawing the metal pipe in which the raw material powder is sealed. When filling density of the raw material powder is between 10% or more and 40% or less, a critical current density can be improved by sufficiently removing gas inside the metal pipe.

(57) 要約: 酸化物超電導体からなる原料粉末、又は熱処理にて酸化物超電導体となる前駆体からなる原料粉末を金
属パイプに充填する工程と、前記原料粉末を充填した金属パイプを400°C以上800°C以下に加熱する工程と、前記加
熱した金属パイプ内

[続葉有]



SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受
領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 國際調査報告書

を 100Pa 以下に減圧する工程と、前記減圧した状態にて金属パイプ端部の開口部を封止する工程と、前記原料粉末
が封入された金属パイプを伸線加工する工程とを具え、前記原料粉末の充填密度が 10% 以上 40% 以下とすることに
より、金属パイプ内の脱ガスを十分に行うことで臨界電流密度を向上することができる超電導線材の製造方法を提
供する。

明細書

超電導線材の製造方法

5 技術分野

本発明は、超電導線材の製造方法に関するものである。特に、長尺な線材であっても、焼結時の膨張や結合性の低下などを抑制して、臨界電流密度(J_c)を向上することが可能な超電導線材の製造方法に関する。

10 背景技術

従来、パウダーインチューブ法により Bi2223 相などの酸化物超電導体を長尺なテープ状線材に形成する技術が知られている。この方法は、まず超電導相の原料粉末を銀などの金属パイプに充填する。次に、原料粉末を充填した金属パイプを伸線加工してクラッド線材とする。複数のクラッド線材を束ねて銀などの金属パイプに挿入し、伸線加工して多芯線材とする。この多芯線材を圧延加工してテープ状線材とする。テープ状線材に一次熱処理を施して目的の超電導相を生成させる。続いて、このテープ状線材を再度圧延してから二次熱処理を施して、超電導相の結晶粒同士を接合させる。これら 2 回の塑性加工と熱処理は、1 回しか行わない場合もあるが、一般に 7~21 体積%の酸素を含む雰囲気下にて行われる。そして、金属シース中に多数の超電導フィラメントが含まれるテープ状線材を得る。

しかし、従来の技術では、原料粉末の内部に残留するガスが上記一次熱処理、二次熱処理段階で発生して、超電導体の結晶間に空隙を生じたり、ガスと原料粉末とが結合してアモルファス相が偏析されて、超電導体の結晶間の結合を阻害して臨界電流密度が低下するという問題がある。また、局所的にガスが集まるところで膨れなどの欠陥を生じるという問題もある。

そこで、特開平6-342607 号公報では、伸線加工後、減圧雰囲気下で 550°C~760°C の熱処理を施して、原料粉末の吸着ガスを取り除くことを開示している。しかし、この技術では、伸線加工を行ってから熱処理を施しており、伸線加工により金属パイプ内の原料粉末の密度が大きくなつて通気性が悪くなることで、ガスが抜け

にくく、脱ガス処理を十分に行うことが困難である。また、減圧下で金属パイプ端部を封止していないため、熱処理後に金属パイプの末端から空気などがパイプ内に侵入する恐れがある。

特開平6-176635号公報では、真空中または湿度30%以下の雰囲気中で酸化物粉末を金属パイプに充填することを開示している。しかし、この技術では、金属パイプ中に空気が残留することがある。残留した空気は、上記一次熱処理、二次熱処理段階で発生することで、膨れを生じたり、結晶間の結合の阻害して臨界電流密度を低下させたりすることになる。

更に、特開平6-309967号公報では、200°C～800°Cに加熱しながら $1/10^3$ Torr (0.13Pa)以下に減圧した状態にて、酸化物超電導体の粉末からなる棒状成形体を金属パイプに真空封入することを開示している。しかし、この技術では、金属パイプに充填させるのが、粉末ではなく棒状成形体であるため、通気性が悪く、金属パイプの中央部まで脱ガスを十分に行うことができないという問題がある。また、棒状成形体では、伸線加工工程において不均一に変形することがあり、金属パイプ内に空隙などが生じて臨界電流密度が低くなる。更に、加熱温度が高いほどガスをより排出できるが、 $1/10^3$ Torr以下の減圧雰囲気では、800°Cまで加熱すると粉末が分解することがあり、実際には、高々700～750°C程度しか加熱することができず、十分な脱ガスが行うことができない。

20 発明の開示

そこで、本発明の主目的は、金属パイプ内の脱ガスを十分に行うことで臨界電流密度を向上することができる超電導線材の製造方法を提供することにある。

本発明は、酸化物超電導体の原料粉末を10%以上40%以下の充填密度で金属パイプに充填して、その後、減圧した状態でパイプ端部を封止し、前記原料粉末が封入された金属パイプを伸線加工することを特徴とする。

また、本発明超電導線材の製造方法は、酸化物超電導体からなる原料粉末、又は熱処理にて酸化物超電導体となる前駆体からなる原料粉末を金属パイプに充填する工程と、前記原料粉末を充填した金属パイプを400°C以上800°C以下に加熱する工程と、前記加熱した金属パイプ内を100Pa以下に減圧する工程と、前記減圧

した状態にて金属パイプ端部の開口部を封止する工程と、前記原料粉末が封入された金属パイプを伸線加工する工程とを具える。そして、前記原料粉末の充填密度を10%以上40%以下とする。

さらに、酸化物超電導体からなる原料粉末、又は熱処理にて酸化物超電導体となる前駆体からなる原料粉末を、金属パイプに充填する工程の前に、400°C以上800°C以下で熱処理する工程を備えてもよい。

超電導体の原料粉末の内部には、空気や、後述する原料粉末の作製工程(通常、混合から焼結までの工程)で原料粉末に吸着される吸着ガス(水蒸気、炭素、炭化水素など)、過剰な酸素などのガスが含まれる。これらのガスは、従来、線材化した後の最終熱処理工程(第一熱処理、第二熱処理)にて原料粉末の外に放出される際、超電導体の結晶間に空隙を生じさせたり、原料粉末と結合してアモルファス相を偏析させたりしていた。そして、これら空隙やアモルファス相が結晶間の結合を阻害することで臨界電流密度を低下させていた。また、原料粉末から放出されるガスが金属パイプから排出されずにパイプ内に留まることで、線材が膨れるなどの欠陥を生じさせていた。

そこで、本発明は、まず、超電導体の原料粉末を金属パイプに充填した後、原料粉末に含有されるガスやガスの元となる水分などを気化して金属パイプ内から排気する脱ガス処理(減圧)を行う。このとき、原料粉末が金属パイプ外へのガスの放出を阻害しにくく良好な通気性を実現するべく、原料粉末の充填密度を規定する。

また、超電導体の原料粉末を金属パイプに前記の充填率で充填し、加熱した後、金属パイプ内を減圧した状態で金属パイプ端部を封止することで、脱ガス処理を施したパイプ内に新たに空気中の水分や炭酸ガスなどが侵入することを防止することができる。

さらに、酸化物超電導体からなる原料粉末、又は熱処理にて酸化物超電導体となる前駆体からなる原料粉末を、金属パイプに充填する工程の前に、400°C以上800°C以下で熱処理することにより、原料粉末に含有されるガスやガスの元となる水分などをより効果的に除去することができる。

図面の簡単な説明

図 1 (A) は、金属パイプの加熱及びロウ付けによる封止を行う真空封止装置の概略図、図 1 (B) は、蓋の拡大断面図である。

図 2 は、試験例 1 における充填密度に対する膨れなどの欠陥の発生個数及び臨界電流密度を示すグラフである。

図 3 は、試験例 2 における脱ガス処理の加熱温度に対する膨れなどの欠陥の発生個数及び臨界電流密度を示すグラフである。

図 4 は、金属パイプの加熱及び排気ノズルの圧着による封止を行う真空封止装置の概略図であって、金属パイプを垂直方向に支持するタイプである。

図 5 は、金属パイプの加熱及び排気ノズルの圧着による封止を行う真空封止装置の概略図であって、金属パイプを水平方向に支持するタイプである。

図 6 は、試験例 3 における充填密度に対する膨れなどの欠陥の発生個数及び臨界電流密度を示すグラフである。

15

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態を説明する。なお、図面の説明においては同一要素には同一符号を付し、重複する説明を省略する。また、図面の寸法比率は、説明のものと必ずしも一致していない。

20 (製造工程の概要)

超電導線材の製造工程は、通常、「原料粉末の調整→クラッド線材の作製→多芯線材の作製→圧延してテープ状線材の作製→熱処理」により行われる。必要に応じて、圧延と熱処理を複数回繰り返す。例えば、「多芯線材の作製」に続いて「一次圧延してテープ状線材の作製→一次熱処理→テープ状線材の二次圧延→二次熱処理」を行う。本発明超電導線材の製造方法は、特に、クラッド線材の作製条件を規定するものであり、「調整した原料粉末を金属パイプに充填→脱ガス処理(加熱)→脱ガス処理(減圧)→脱ガスした状態で金属パイプの封止→伸線加工」工程を具える。その他の工程は、従来と同様に行うとよい。

(原料粉末)

本発明において金属パイプに充填する原料粉末は、酸化物超電導体からなる原料粉末、又は熱処理にて酸化物超電導体となる前駆体からなる原料粉末とする。具体的には、複合酸化物を所定の組成比となるように混合した粉末(前駆体からなる粉末)、その混合粉末を焼結して粉碎した粉末(酸化物超電導体からなる粉末)が挙げられる。具体的には、例えば、Bi₂₂₁₂、Bi₂₂₂₃などが挙げられる。Bi₂₂₂₃の場合、原料粉末として前駆体を用いると、焼結によってより一体化し易く、臨界電流密度をより向上させることができて好ましい。Bi₂₂₁₂の場合、酸化物超電導体からなる粉末を用いると、臨界電流密度を向上させることができて好ましい。

最終的にBi₂₂₂₃系超電導線材を得る方法として、例えば、出発原料にBi、Pb、Sr、Ca、Cuを用いて、これら粉末を700～870°C、10～40時間、大気雰囲気又は減圧雰囲気下にて少なくとも1回焼結することができる。その他、公知の硝酸塩水溶液噴霧熱分解法、ゾルゲル法などが挙げられる。これら的方法により、Bi₂₂₂₃相よりもBi₂₂₁₂相が主体となった原料粉末(Bi₂₂₁₂、Ca₂CuO₃、Ca₂PbO₄などの混合物)を得ることができる。

具体的な組成比は、Bi_aPb_bSr_cCa_dCu_eでa+b:c:d:e=1.7～2.8:1.7～2.5:1.7～2.8:3を満たすものが好ましい。中でもBiまたはBi+Pb:Sr:Ca:Cu=2:2:2:3を中心とする組成が好適である。特に、Biは1.8付近、Pbは0.3～0.4、Srは2付近、Caは2.2付近、Cuは3.0付近が望ましい。

さらに、必要に応じて、原料粉末を、金属パイプに充填する工程の前に、400°C以上800°C以下で熱処理することにより、原料粉末に含有されるガスやガスの元となる水分などをより効果的に除去することができる。

(金属パイプ)

金属パイプの原料としては、Ag、Cu、Fe、Ni、Cr、Ti、Mo、W、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Osより選択される金属またはこれらの金属をベースとする合金が好ましい。

特に、酸化物超電導体との反応性や加工性からAgまたはAg合金が好ましい。

(充填密度)

本発明において原料粉末を金属パイプに充填する際の充填密度は、10%以上40%以下が適する。充填密度が10%未満であると、原料粉末が少なすぎて金属パイプ内に均一に充填することが困難である。一方、充填密度が40%超であると、

原料粉末が多すぎることで、以下の不具合が生じる。

- (1) 金属パイプの通気性が悪くなるため、パイプ端部の開口部付近は脱ガスを行うことができても、パイプの中央部にまで均一な脱ガスを行うことが難しい。
- (2) 焼結して固くなる部分が生じるため、金属パイプの加工性が悪くなる。
- 5 (3) 伸線加工の際、ソーセージング(金属パイプの断面においてフィラメントがばらついて存在すること)などの不均一な変形が起こる。

本発明において充填密度は、充填する原料粉末の理論密度を 100% とし、この理論密度に対する割合(%)とする。充填する原料粉末の理論密度は、材料粉末の全構成相において各構成相の理論密度とその含有率との積の総和、即ち、 $\Sigma \rho_i \times f_i$ (ρ_i : 原料粉末の構成相 i の理論密度、 f_i : 原料粉末の構成相 i の含有比率) 10 で表される。

(脱ガス処理 (減圧))

本発明において脱ガス処理 (減圧) は、到達圧力を 100Pa 以下とする。到達圧力が 100Pa 超であると、残留ガスが多く、脱ガス効果が少ない。常圧から到達圧力への減圧速度は、2kPa/min 以下が好ましい。2kPa/min 超では、金属パイプ内の原料粉末が圧力の変化に追従できず、パイプから舞い上がって噴出する恐れがある。 15

(脱ガス処理 (加熱))

脱ガス処理 (加熱) は、金属パイプをある程度加熱してから徐々に排気を行う。 20 脱ガス処理 (加熱) は、原料粉末を充填した金属パイプを 400°C 以上 800°C 以下に加熱して行うことが好適である。400°C 以上であると、脱ガス効果をより効果的に得られる。また、より高温であるほどガスをより確実に排出できるが、800°C 超では、原料粉末が分解する恐れがあるため、本発明では、800°C 以下とする。脱ガス処理 (加熱) は大気圧で行ってもよいが、400°Cまでの昇温は大気圧にて行い、400°C 25 超から徐々に排気していく 400°C 以上 800°C 以下の熱処理を減圧下、より好ましくは真空中にて行うと脱ガス効果が高く好ましい。少なくとも 400°C まで大気圧 (常圧) で昇温した後減圧するのは、昇温と同時に減圧すると、ガスの放出に伴つて原料粉末が金属パイプから噴出する恐れがあるためである。400°C 以上 800°C 以下の温度を保持する時間は、金属パイプの径、長さなどによって適宜変更すると

よい。例えば、金属パイプの内径 20~30mm、長さ 500~1500mm の場合、2~10 時間が好ましく、充填した原料粉末の状態や真空ポンプの能力などによっても適宜変化させるとよい。

(金属パイプの封止)

5 本発明では、上記のように 100Pa 以下に減圧した状態にて金属パイプ端部の開口部を封止する。即ち、金属パイプ内を減圧することで、新たなガスの侵入を抑制することに加えて、金属パイプ端部の開口部を封止することで、パイプ内に新たなガスが侵入することをより確実に防止する。封止方法は、金属パイプを封止した状態で伸線加工を行うことから、伸線加工に耐え得る接合方法で、かつ真空 10 封入に適用可能なものが適する。具体的には、例えば、電子ビーム溶接、ロウ付け、金属パイプに溶接した排気ノズルの圧着などの方法が挙げられる。

(伸線加工)

本発明において伸線加工は、上記のように原料粉末が充填された金属パイプ端部を封止した状態で行う。

15 (試験例 1)

クラッド線材の製造工程において、原料粉末の充填密度を種々変更してパイプ内を減圧する工程と、減圧した状態にて金属パイプ端部を封止する工程を行った超電導線材を作製し、膨れなどの欠陥の有無、臨界電流密度を調べてみた。

①従来と同様の方法で、Bi、Pb、Sr、Ca、Cu を各元素が 1.8 : 0.3 : 1.9 : 2 : 20 3 の割合となるように、 Bi_2O_3 、 PbO 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 CuO の各粉末を混合して混合粉末を作製し、大気中にて 800°C 以上の熱処理を数回行い、各熱処理後にはそれぞれ粉碎を行う。このようにして、 Bi_{2212} 、 Ca_2CuO_3 、 Ca_2PbO_4 などの混合物からなる酸化物超電導体の原料粉末を得る。充填密度は、充填する原料粉末の理論密度を 100% とし、この理論密度に対する割合を示す。充填密度は、以下のようにして変化させた。30% 以上 40% 以下の充填密度は、原料粉末を湿式造粒機で造粒した粉末を充填することで得られた。40% 超の充填密度は、原料粉末を CIP (静水圧プレス) にて棒状体に成型した成型体を充填することで得られた。②原料粉末又はその成型体は、銀パイプに充填する直前に、更に約 100Pa に真空排気しながら、場合によっては、700°C × 10 時間の熱処理を施して、予め吸着ガ

ス成分を取り除いて、乾燥空気ガスを流して浄化したグローブボックス内で銀パイプに充填した。ここで、充填前の熱処理は、真空排気の他に、窒素やアルゴンなどの不活性ガス中、または、水分を取り除いた乾燥空气中で行っても良い。また、銀パイプへの充填も同様に不活性ガス中、あるいは、真空中で行っても同様の効果が得られる。本例において銀パイプは、一端の開口部に銀製の蓋を溶接した肉厚2mm、内径 ϕ 30mmのものを用いた。

5 ③原料粉末を充填した銀パイプ内部を2kPa/minの速度で100Pa以下に減圧した。

④銀パイプ内に存在する空隙部を真空(100Pa以下)に維持した状態で、銀パイプ他端の開口部に銀製の蓋をロウ付けして封止する。ここで2kPa/min以上の速度で減圧を行ったときには、銀パイプ内部の圧力差が大きくなり粉末が外部に押し出されることがあった。本例では、脱ガス処理からロウ付けまでを図1に示す真空封止装置にて行った。

10 ⑤銀パイプ内に空気などが侵入しないように銀製の蓋をしたままの状態で伸線加工を施し、線材化してクラッド線材を得る。以降の手順は従来の製造方法と同様である。

15 ⑥クラッド線材を複数本束ねて銀パイプ(外径36mm、内径30mm)に挿入して、このパイプ端部の開口部を銀製の蓋にて真空中で封止する。本例では、55本のクラッド線材を用いた。

20 ⑦銀パイプ内に空気などが侵入しないように、銀製の蓋をしたままの状態で伸線加工を施し、線材化して多芯線材を得る。本例では、直径 ϕ 1.6mmまで伸線した。

⑧多芯線材を幅4mm、厚さ0.2mmのテープ状に圧延してテープ状線材を得る。

25 ⑨長さ500mのテープ状線材において、フィラメント内にBi2223相の超電導体を生成させるための一次熱処理を行う。更に、中間圧延と、Bi2223相の結晶粒同士を接合させて超電導体を一体化するための追加熱処理を行う。

上記のようにして得られた超電導線材において、一次熱処理後の線材に発生した膨れなどの欠陥の個数を調べた。また、追加熱処理後の線材に対して、77K、自己磁場中における臨界電流密度(J_c)を測定した。その結果を図2に示す。

充填密度50%超では伸線加工途中で欠陥が発生して長尺線が得られなかった。

図2に示すように充填密度40%超では、膨れが発生し、臨界電流密度が低くなつた。充填密度10%未満では、膨れなどの欠陥は発生していないが、超電導線材の長さ方向において臨界電流密度にばらつきが大きく、全長に亘る臨界電流密度が低くなつた。これは、充填密度が10%未満であると、金属パイプに原料粉末が均一に充填されにくく、伸線加工後のフィラメントが長さ方向に不均一になつたためと考えられる。

充填密度10%以上40%以下の場合、膨れなどの欠陥が少なく、かつ超電導線材の全長に亘って高い臨界電流密度が得られた。

(試験例2)

クラッド線材の製造工程において、加熱温度を種々変更して脱ガス処理を行つた超導電線材を作製し、膨れなどの欠陥の有無、臨界電流密度を調べてみた。

超電導線材は、以下のようにして得た。

①従来と同様の方法で、Bi、Pb、Sr、Ca、Cuの各粉末を1.8:0.3:1.9:2:3の割合で混合して混合粉末を作製し、大気中にて800°C以上の熱処理を数回行う。各熱処理後にそれぞれ粉碎を行う。得られた粉末を更に800°C×2時間の熱処理を施して原料粉末を調整する。このように予め熱処理によって吸着ガス成分の含有量を低減させた酸化物超電導体の原料粉末(Bi₂₂₁₂、Ca₂CuO₃、Ca₂PbO₄などの混合物)を銀パイプに充填する。原料粉末の充填は、乾燥エアを流して浄化したグローブボックス内で行う。本例において銀パイプは、一端の開口部に銀製の蓋を溶接した肉厚2mm、内径Φ30mmのものを用いた。また、本例では、いずれの試料も、原料粉末を銀パイプに充填する際の充填密度を25%とした。

②原料粉末を充填した銀パイプを所定の温度(本例では0°C～650°C、後述する図3参照)まで加熱して脱ガス処理を行う。本例では、400°Cまで大気圧にて昇温し、400°C以上から徐々に排気を行つて減圧しながら加熱を行う。

③上記昇温後、適宜加熱を続けながら銀パイプ内を100Pa以下に減圧する。大気圧から100Pa以下に減圧する際の減圧速度を2kPa/minとした。そして、100Pa以下で10時間保持した。

④銀パイプ内に存在する空隙部を真空(100Pa以下)に維持した状態で、銀パイプ他端の開口部に銀製の蓋をロウ付けして封止する。本例では、脱ガス処理から口

ウ付け封止工程までを図1に示す真空封止装置にて行った。

図1(A)は、金属パイプの加熱及びロウ付けによる封止を行う真空封止装置の概略図、図1(B)は、蓋の拡大断面図である。この真空封止装置10は、真空容器11内に金属パイプ1を保持するリフトシリンダ12と、シリンダ12に支持されたパイプ1の外周を覆うように配置されるヒータ13と、一端にパイプ1の蓋3bを支持すると共にシリンダ12と対向するように配置される昇降式操作棒14とを備える。また、加熱により発生したガス及び減圧の際の空気などを排気する排気口15を備える。

この真空封止装置10による脱ガス処理から金属パイプ1を封止する手順を説明する。まず、真空容器11を開けて、一端に蓋3aが溶接されると共に原料粉末2を充填した金属パイプ1をリフトシリンダ12に配置し、蓋3bを昇降式操作棒14の先端に配置して真空容器11を閉じる。リフトシリンダ12を適当な位置に上下させて金属パイプ1をヒータ13の内周側に配置させて、ヒータ13にてパイプ1を加熱する。加熱後、排気バルブ16を開け、真空容器11内の大気を真空ポンプ17にて排気して減圧する。本例では、排気配管18に流量調整メータ19を備えており、メータ19にて排気する流量を制御して減圧速度を調整することができる。所定の圧力に減圧したら排気バルブ16、メータバルブ20を閉める。昇降式操作棒14を下方に下ろして、ヒータ13の上方に備える高周波加熱コイル21の内周側に蓋3bを配置させて、コイル21にて蓋3bに配置したリング状のロウ3c(図1(B)参照)を溶融する。ヒータ13と高周波加熱コイル21との間には断熱性のシャンタ22を備えており、それぞれの熱が互いに影響しない構成である。蓋3bのロウ3cが溶融されたら、リフトシリンダ12を上方に移動させ、昇降式操作棒14を下方に下げて金属パイプ1他端の開口部1aを封止する。このとき、のぞき窓23から金属パイプ1の開口部1aの位置を確認しながら昇降式操作棒14を下げる。本例では、昇降式操作棒を手動式としたが、自動式でもよい。上記の手順にて、金属パイプが封止される。

⑤銀パイプ内に空気などが侵入しないように銀製の蓋をしたままの状態で伸線加工を施し、線材化してクラッド線材を得る。以降の手順は従来の製造方法と同様である。

⑥クラッド線材を複数本束ねて銀パイプ(外径 36mm、内径 30mm)に挿入して、このパイプ端部の開口部を銀製の蓋にて真空中で封止する。本例では、55 本のクラッド線材を用いた。

⑦銀パイプ内に空気などが侵入しないように、銀製の蓋をしたままの状態で伸線加工を施し、線材化して多芯線材を得る。本例では、直径 $\phi 1.6\text{mm}$ まで伸線した。

5 ⑧多芯線材を幅 4mm、厚さ 0.2mm のテープ状に圧延してテープ状線材を得る。

⑨長さ 500m のテープ状線材において、フィラメント内に Bi2223 相の超電導体を生成させるための一次熱処理を行う。更に、中間圧延と、Bi2223 相の結晶粒同士を接合させて超電導体を一体化するための追加熱処理を行う。

10 上記のようにして得られた超電導線材において、一次熱処理後の線材に発生した膨れなどの欠陥の個数を調べた。また、追加熱処理後の線材に対して、77K、自己磁場中における臨界電流密度(J_c)を測定した。その結果を図 3 に示す。

図 3 に示すように脱ガス処理の加熱温度が 400°C 以上である場合、500m という長尺な超電導線材であっても、膨れなどの欠陥がほとんど見られなかった。一方、400°C 未満の場合では、水分や炭素などの残留不純物量が多く、膨れが発生していた。また、脱ガス処理の加熱温度が 400°C 以上である場合、400°C 未満の場合と比較して臨界電流密度(J_c)が全長に亘って非常に高い値を示した。臨界電流密度の最高値も、脱ガス処理の加熱温度が 400°C 以上の場合の方が 400°C 未満の場合よりも大きかった。

20 なお、本例では、ロウ付けによる真空封止装置を用いたが、電子ビームにより、蓋を溶接することで金属パイプを封止してもよいし、図 4 及び 5 に示すような排気ノズルを圧着することで金属パイプを封止してもよい。図 4 及び 5 に示す装置は、排気ノズルの圧着による真空封止装置であり、いずれも基本的構成がほぼ同様であり、図 4 は、金属パイプを垂直方向に支持するタイプ、図 5 は、金属パイプを水平方向に支持するタイプのものである。これら装置による金属パイプの封止手順を図 4 にて説明する。この装置 30 は、金属パイプ 1 の外周を覆うように配置されるヒータ 31 と、パイプ 1 端部の開口部 1a に取り付けられる排気ノズル 32 と、ノズル 32 に連結される真空ポンプ 33 とを具える。この装置 30 では、まず、原料粉末を充填した金属パイプ 1 を枠体 34 に配置して、パイプ 1 端部の開口部

1a に排気ノズル 32 を溶接する。この状態で金属パイプ 1 をヒータ 31 で加熱し、
加熱後、排気ノズル 32 を介して真空ポンプ 33 にて金属パイプ 1 内に存在するガ
スを排気して減圧する。減圧の際は、流量調整バルブ 35 にて排気する流量を制御
することで、減圧速度を調整可能である。真空度は、真空計 36 にて確認できる。
5 所定の圧力に減圧したらバルブ 37 を閉めて真空ポンプ 33 との接続を解除する。
そして、圧着器(図示せず)にて、排気ノズル 32 を圧着することで金属パイプ端部
の開口部を封止する。圧着した後、金属パイプ 1 を装置 30 から取り外す。

(試験例 3)

次に、クラッド線材の製造工程において、原料粉末の充填密度を種々変更して
10 超電導線材を作製して膨れなどの欠陥の有無、臨界電流密度を調べてみた。

超電導線材は、試験例 2 と同様にして得た。充填密度は、充填する原料粉末の
理論密度を 100% とし、この理論密度に対する割合を示す。充填密度は、以下の
ようにして変化させた。30% 以上 40% 以下の充填密度は、原料粉末を湿式造粒機
で造粒した粉末を充填することで得られた。40% 超の充填密度は、原料粉末を
15 CIP(静水圧プレス)にて棒状体に成形した成形体を充填することで得られた。なお、
脱ガス処理の加熱温度は、640°C とし、400°C まで大気圧で昇温して 400°C 以上か
ら徐々に排気して減圧しながら加熱した。

試験例 2 と同様にして得られた超電導線材において、試験例 2 と同様に一次熱
処理後の線材に発生した膨れなどの欠陥の個数を調べた。また、追加熱処理後
20 の線材に対して、77K、自己磁場中における臨界電流密度(J_c)を測定した。その結果
を図 6 に示す。

図 6 に示すように充填密度が 10% 以上 40% 以下の場合、膨れなどの欠陥が少な
く、かつ超電導線材の全長に亘って高い臨界電流密度(J_c)が得られた。また、こ
の範囲では、臨界電流密度(J_c)の最高値も高かった。特に、充填密度が 10% 以上
25 30% 以下であると、膨れなどの欠陥がほとんどなく、より好ましいことが分かる。
なお、充填密度が 30% ~ 40% の超電導線材は、10% 以上 30% 以下の超電導線材と
比較して加工性が低下する傾向にあった。また、この傾向は、充填密度が大き
くなるほど顕著であった。

一方、充填密度が 10% 未満では、膨れなどの欠陥発生していないが、超電導線

材の長さ方向において臨界電流密度にはらつきが大きく、全長に亘る臨界電流密度が低くなった。これは、充填密度が10%未満であると、金属パイプに原料粉末が均一に充填されにくく、伸線加工後のフィラメントが長さ方向に不均一になつたためと考えられる。

5 他方、充填密度が40%超では、膨れなどの欠陥が非常に多く発生し、かつ超電導線材の長さ方向において臨界電流密度にはらつきが大きく、全長に亘る臨界電流密度が低くなつた。充填密度が40%超であると、金属パイプの通気性が悪くなり、パイプの中央部まで均一な脱ガスを行うことができず、炭素や水分などの残留不純物量が多くなることで、膨れなどの欠陥が発生すると考えられる。また、
10 残留不純物が超電導相の結晶間にアモルファス相となって析出し、このアモルファス相が電流のパスを遮断し易いこと、及び残留不純物により脱ガス処理の際に焼結作用が顕著となって、その後の伸線加工においてソーセージングなどの不均一な変形を起こすことなどから、臨界電流密度が低下すると考えられる。

15 産業上の利用可能性

以上説明したように本発明超電導線材の製造方法によれば、原料粉末を充填した金属パイプを加熱して脱ガス処理を施し、かつその後減圧することで、長尺な超電導線材であっても、焼結の際の膨れや結合性の低下などを抑制して、高い臨界電流密度が得られるという優れた効果を奏し得る。特に、充填する原料粉末の充填密度を規定することで、金属パイプ内に原料粉末を均一に充填させて超電導線材の長手方向に亘って臨界電流密度のばらつきを低減することができる。また、十分に脱ガス処理を施すことで、アモルファス相の発生や伸線加工において不均一な変形を抑制して、臨界電流密度を向上することができる。

請求の範囲

1. 酸化物超電導体からなる原料粉末、又は熱処理にて酸化物超電導体となる前駆体からなる原料粉末を金属パイプに充填する工程と、前記金属パイプ内を減圧する工程と、前記減圧した状態にて金属パイプ端部の開口部を封止する工程と、前記原料粉末が封入された金属パイプを伸線加工する工程とを具え、前記原料粉末の充填密度が 10%以上 40%以下であることを特徴とする超電導線材の製造方法。
5
2. 酸化物超電導体からなる原料粉末、又は熱処理にて酸化物超電導体となる前駆体からなる原料粉末を金属パイプに充填する工程と、前記原料粉末を充填した金属パイプを 400°C以上 800°C以下に加熱する工程と、前記加熱した金属パイプ内を 100Pa 以下に減圧する工程と、前記減圧した状態にて金属パイプ端部の開口部を封止する工程と、前記原料粉末が封入された金属パイプを伸線加工する工程とを具え、前記原料粉末の充填密度が 10%以上 40%以下であることを特徴とする超電導線材の製造方法。
10
3. 酸化物超電導体からなる原料粉末、又は熱処理にて酸化物超電導体となる前駆体からなる原料粉末を、金属パイプに充填する工程の前に、400°C以上 800°C以下で熱処理する工程を備えることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の超電導線材の製造方法。
15
4. 減圧工程において、減圧速度を 2kPa/min 以下とすることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の超電導線材の製造方法。
20
5. 金属パイプの封止は、電子ビーム溶接、ロウ付け、及び金属パイプに溶接した排気ノズルの圧着のいずれかにて行うことを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載の超電導線材の製造方法。
25

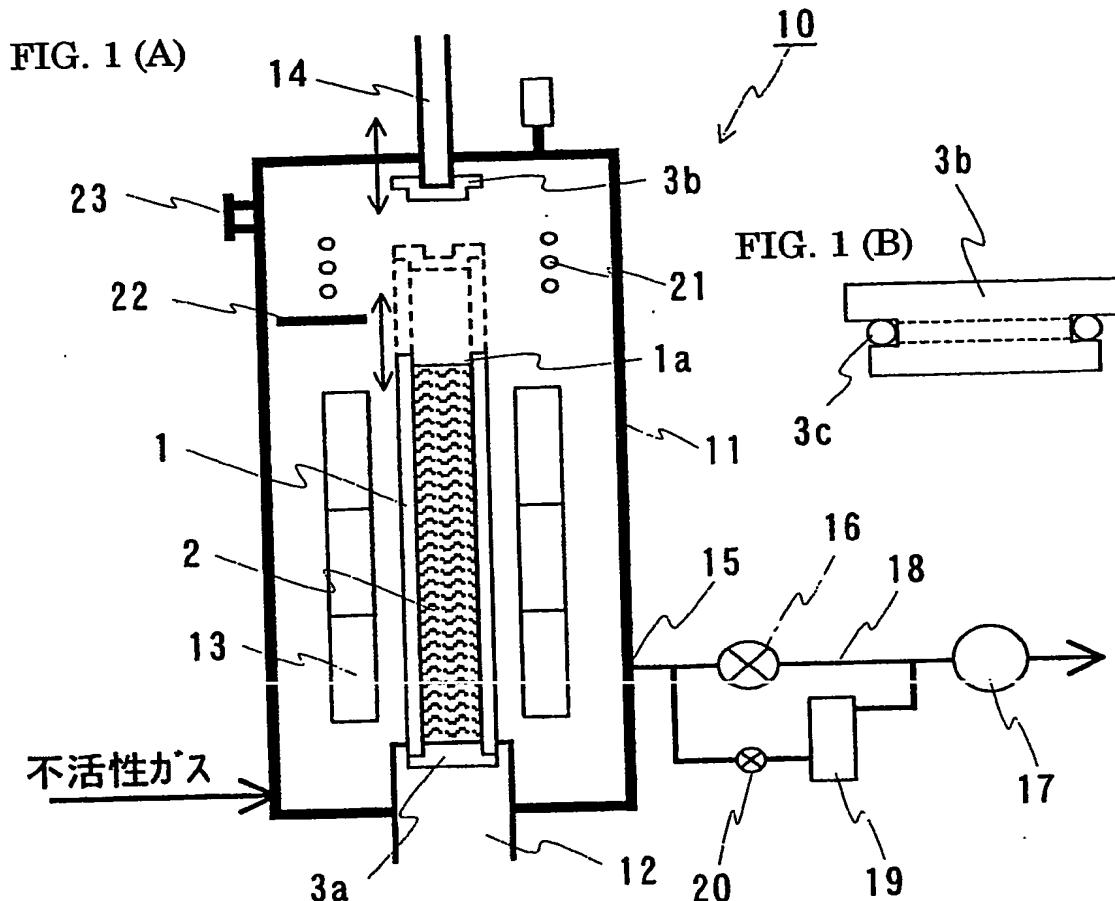


FIG. 2

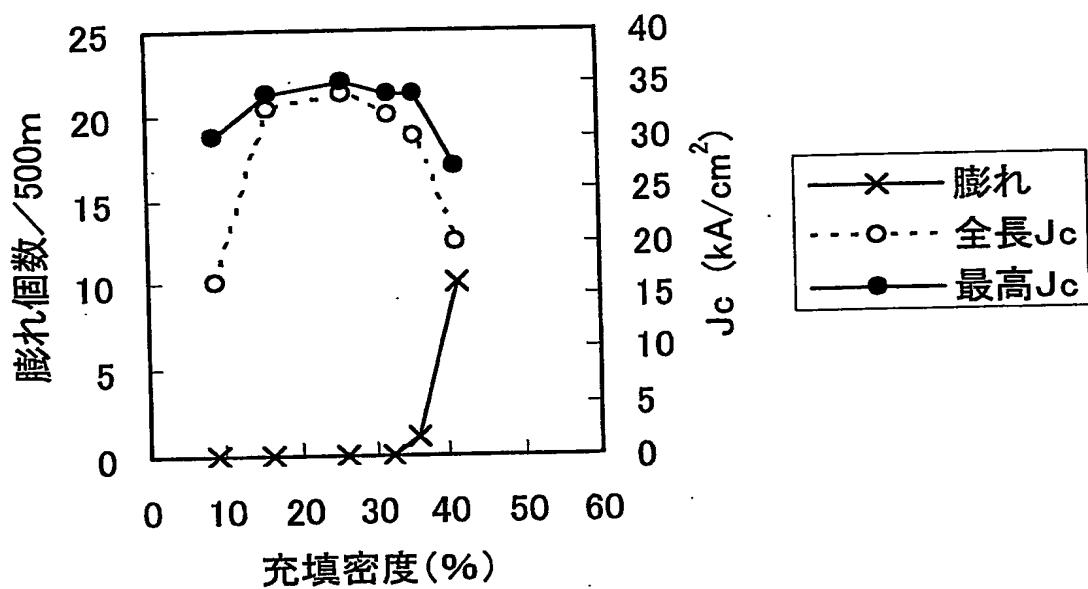


FIG. 3

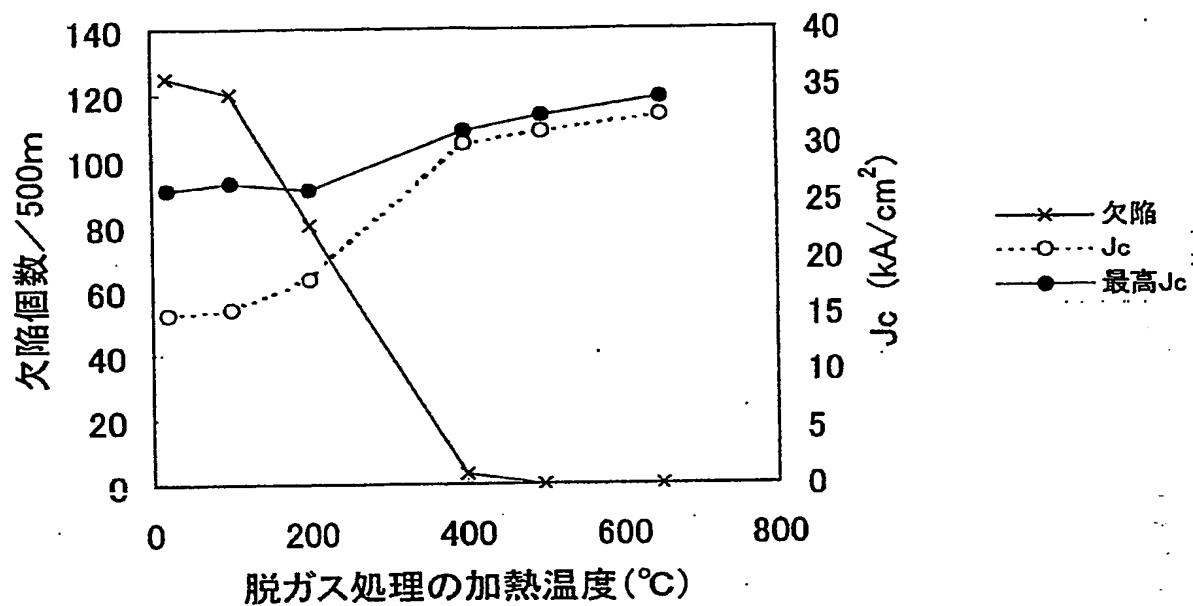
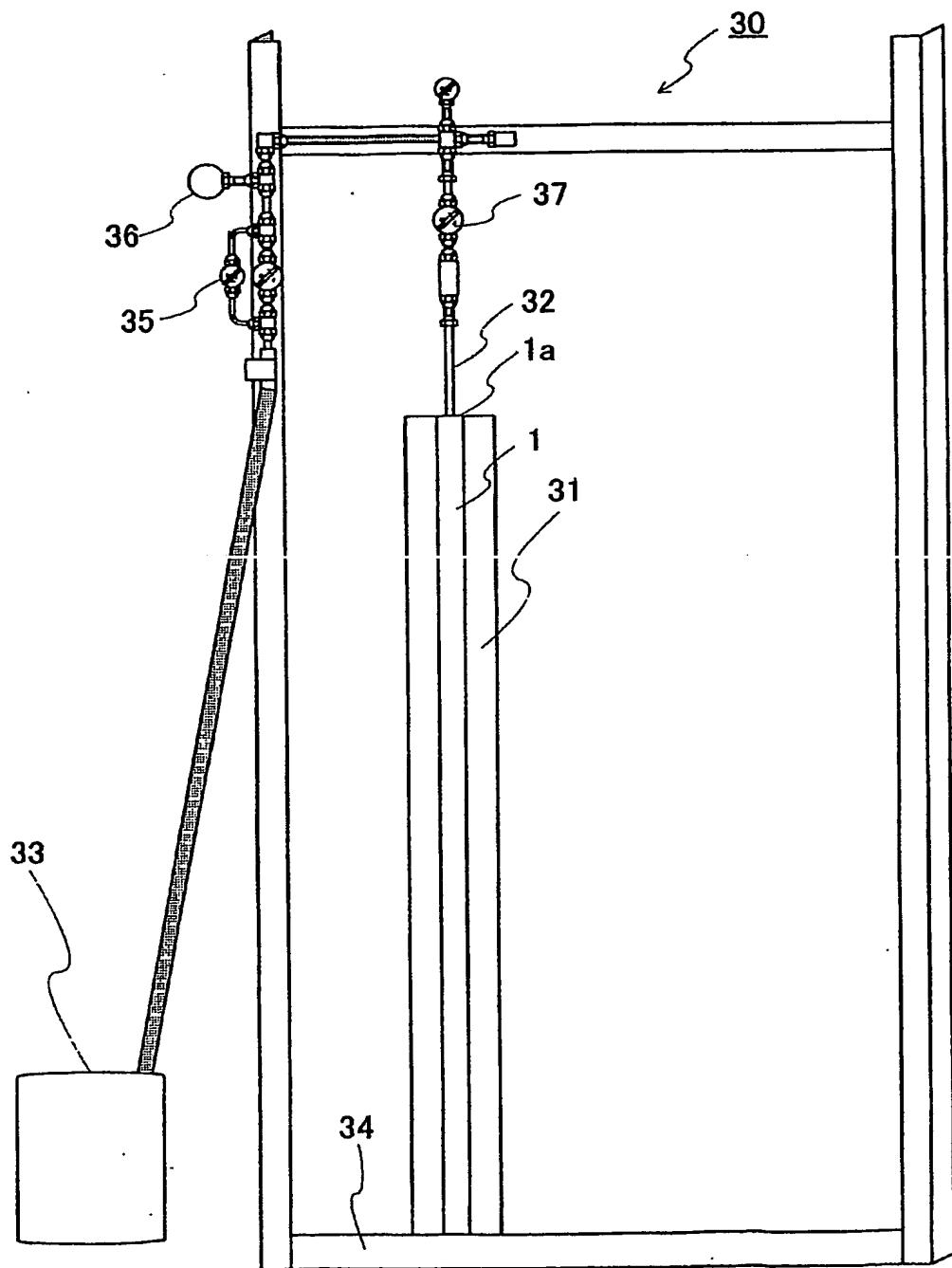


FIG. 4



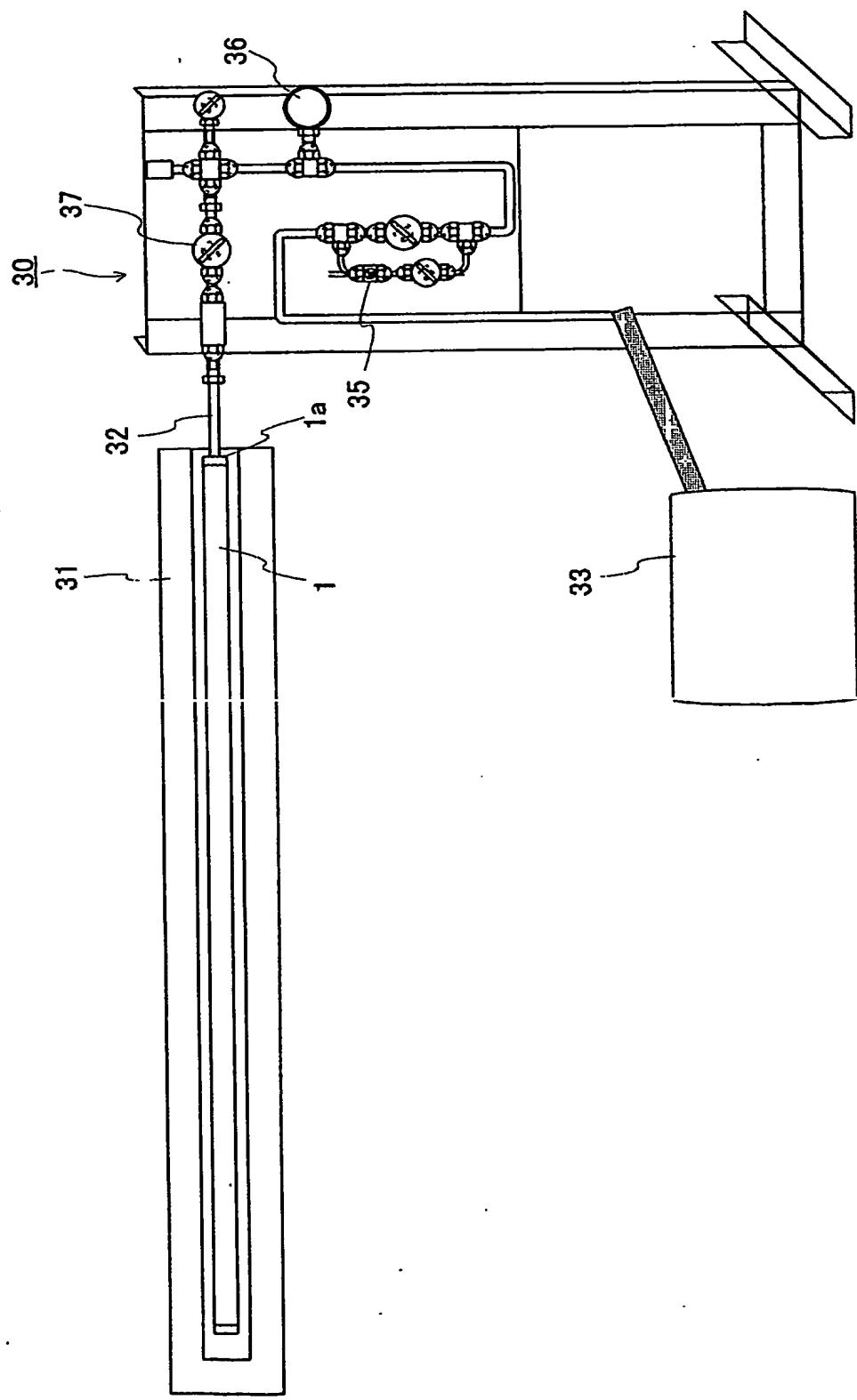
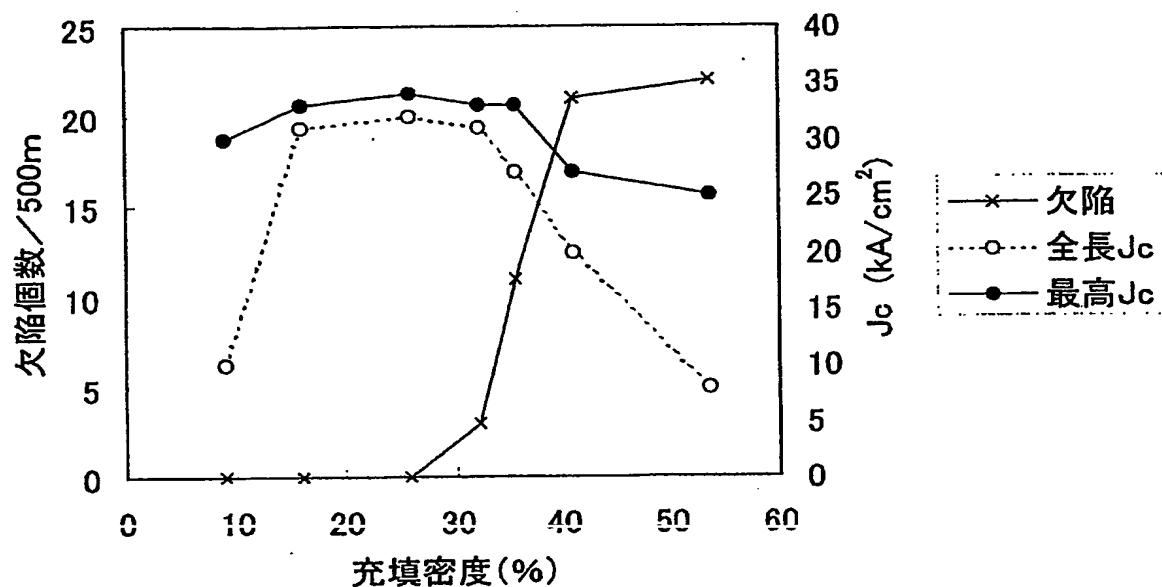


FIG. 5

FIG. 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09704

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01B12/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01B12/00-12/16, H01B13/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2003 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2003 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2003 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X | JP 2001-184956 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 06 July, 2001 (06.07.01), Full text & EP 1113508 A2 & AU 6668100 A | 1-5 |
| Y | JP 05-234437 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 10 September, 1993 (10.09.93), Par. No. [0010] (Family: none) | 1-5 |
| A | JP 07-105762 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 21 April, 1995 (21.04.95), (Family: none) | 1-5 |

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
17 November, 2003 (17.11.03)Date of mailing of the international search report
02 December, 2003 (02.12.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/09704

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A | JP 05-282936 A (Nippon Steel Corp.), 29 October, 1993 (29.10.93), (Family: none) | 1-5 |
| A | JP 11-185551 A (Fujikura Ltd.), 09 July, 1999 (09.07.99), (Family: none) | 1-5 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' H01B12/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' H01B12/00-12/16, H01B13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| X | JP 2001-184956 A (住友電気工業株式会社), 2001.07.06, 全文 & EP 1113508 A2 & A U 6668100 A | 1-5 |
| Y | JP 05-234437 A (住友金属工業株式会社), 1993.09.10, 【0010】 (ファミリーなし) | 1-5 |
| A | JP 07-105762 A (三菱重工業株式会社), 1995.04.21 (ファミリーなし) | 1-5 |

[X] C欄の続きにも文献が列挙されている。

 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.11.03

国際調査報告の発送日

02.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 齊

4X 9151

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|----------------------------------------------------------|------------------|
| A | JP 05-282936 A (新日本製鐵株式会社), 1993. 10. 29 (ファミリーなし) | 1-5 |
| A | JP 11-185551 A (株式会社フジクラ), 1999. 0 7. 09 (ファミリーなし) | 1-5 |